

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2003-163692
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-163692]

出願人 三洋電機株式会社
Applicant(s):

REC'D 29 JUL 2004

WIPO

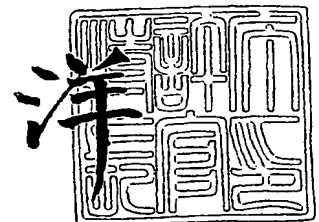
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1030047

【提出日】 平成15年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 南 博之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 八木 弘雅

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 佐山 勝信

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 加藤 善雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 松田 茂樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、

前記非水電解質に二酸化炭素を溶解させたことを特徴とするリチウム二次電池

。

【請求項 2】 前記二酸化炭素の溶解量が 0.001 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記集電体表面の算術平均粗さ R_a が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記集電体が耐熱性銅合金箔であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記集電体が、表面に電解銅層または電解銅合金層を設けた耐熱性銅合金箔であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 負極と、正極と、非水電解質とを含むリチウム二次電池を製造する方法であって、

シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させて前記負極を作製する工程と、

前記非水電解質に二酸化炭素を溶解させる工程と、

前記負極、前記正極、及び前記非水電解質を用いてリチウム二次電池を組み立てる工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 7】 前記非水電解質に二酸化炭素を溶解させる工程が、非水電解質に気体状の二酸化炭素を吹き込む工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 8】 前記リチウム二次電池を組み立てる工程が、二酸化炭素を含む雰囲気下で前記リチウム二次電池を組み立てる工程を含むことを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 9】 気相から原料を供給して前記非結晶薄膜を堆積させることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 10】 スパッタリング法、化学気相堆積法、または蒸着法により前記非結晶薄膜を堆積させることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力及び高エネルギー密度の新型二次電池の 1 つとして、非水電解液を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うリチウム二次電池が利用されている。

【0003】

このようなリチウム二次電池用負極として、リチウムと合金化する材料を負極活物質として用いたものが検討されている。リチウムと合金化する材料としては、例えばシリコンが検討されている。しかしながら、シリコン等のリチウムと合金化する材料は、リチウムを吸蔵・放出する際に、活物質の体積が膨張・収縮するため、充放電に伴い活物質が微粉化したり、活物質が集電体から脱離する。このため、電極内の集電性が低下し、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0004】

本出願人は、シリコンを活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池用電極として、スパッタリング法、化学気相堆積法（CVD 法）、及び蒸着法などの薄膜形成方法により、集電体上にシリコンの非結晶薄膜を形成した電極を提案している（特許文献 1）。また、シリコンにコバルトなどの他の元素を添加したリチウム二次電池用電極を提案している（特許文献 2）。一方、炭素材料または金属リチウムなどを負極活物質としたリチウム二次電池においては

、非水電解質に二酸化炭素を溶解させることが提案されている（例えば、特許文献3～13）。

【0005】

【特許文献1】

国際公開第01/29913号パンフレット

【特許文献2】

国際公開第02/071512号パンフレット

【特許文献3】

米国特許第4853304号明細書

【特許文献4】

特開平6-150975号公報

【特許文献5】

特開平6-124700号公報

【特許文献6】

特開平7-176323号公報

【特許文献7】

特開平7-249431号公報

【特許文献8】

特開平8-64246号公報

【特許文献9】

特開平9-63649号公報

【特許文献10】

特開平10-40958号公報

【特許文献11】

特開2001-307771号公報

【特許文献12】

特開2002-329502号公報

【特許文献13】

特開2003-86243号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

シリコン非結晶薄膜を負極活物質として用いた本出願人が提案している上記リチウム二次電池は、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れる電池であるが、充放電の繰り返しにより活物質層が多孔質化し、活物質層の厚みが増加するという問題があった。

【0007】

本発明の目的は、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極を用いたリチウム二次電池であって、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電による活物質層の多孔質化を抑制することができ、充放電後の活物質層の厚みの増加を少なくすることができるリチウム二次電池及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池は、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、非水電解質に二酸化炭素を溶解させたことを特徴としている。

【0009】

本発明における非水電解質への二酸化炭素の溶解は、意図的に非水電解質に二酸化炭素を溶解させることを意味している。すなわち、通常のリチウム二次電池の製造工程において、不可避免的に非水電解質に溶解される二酸化炭素の溶解は含まれない。二酸化炭素は、一般に非水電解質の溶媒に溶解される。従って、溶質を溶解した非水電解質に二酸化炭素を溶解させてもよいし、予め二酸化炭素を溶解させた溶媒に溶質を溶解して非水電解質を調製してもよい。

【0010】

非水電解質に二酸化炭素を溶解させることにより、充放電反応に伴って生じる活物質層の多孔質化を抑制することができる。従って、充放電による活物質層の厚みの増加を少なくすることができ、リチウム二次電池の体積エネルギー密度を

高めることができる。

【0011】

シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を活物質として用いた電極においては、特許文献1に開示されているように、厚み方向に形成された切れ目により薄膜が柱状に分離された構造を有するものが、充放電サイクル特性に優れていることが知られている。柱状部分の周囲に形成された空隙により、充放電反応に伴う薄膜の体積の膨張・収縮の変化を吸収することができ、応力が発生するのを抑制して、薄膜が集電体から剥離するのを防止することができる。このような厚み方向の切れ目は、薄膜表面の凹凸の谷部を起点として形成される。

【0012】

本発明者らは、このような電極において、充放電反応を繰り返すと、柱状構造の薄膜の表面から内部に向かって、徐々に多孔質化が生じることを見出した。このような多孔質化により、薄膜の厚みが増加し、体積エネルギー密度が低下する。このような薄膜における多孔質化は、活物質であるシリコンの不可逆反応により、シリコンが変質することによって生じるものであると考えられる。

【0013】

本発明に従い、非水電解質に二酸化炭素を溶解させておくことにより、薄膜の多孔質化を抑制することができる。このため、薄膜の厚みの増加を少なくすることができ、体積エネルギー密度を高めることができる。非水電解質に二酸化炭素を溶解させておくことにより、薄膜の多孔質化を抑制できる理由の詳細は明らかでないが、おそらく、薄膜表面に、リチウムイオン伝導性の高い安定な膜が形成されるためであると思われる。

【0014】

本発明において、非水電解質に二酸化炭素を溶解させる量は、0.001重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.01重量%以上である。通常は、非水電解質に二酸化炭素を飽和するまで溶解させることが好ましい。ここで、二酸化炭素の溶解量には、不可避免的に非水電解質に溶解されている二酸化炭素は含まれない。すなわち、通常の製造工程で非水電解質中に溶解する二酸化炭

素は含まれない。従って、上記二酸化炭素の溶解量は、例えば、二酸化炭素を溶解させた後の非水電解質の重量と、二酸化炭素を溶解させる前の非水電解質の重量を測定することにより求めることができる。具体的には、以下の式により求めることができる。

$$\text{非水電解質中の二酸化炭素の溶解量 (重量\%)} = \left[(\text{二酸化炭素を溶解させた後の非水電解質の重量}) - (\text{二酸化炭素を溶解させる前の非水電解質の重量}) \right] / (\text{二酸化炭素を溶解させた後の非水電解質の重量}) \times 100$$

【0015】

本発明においては、シリコン非結晶薄膜、またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極が用いられる。本発明において、非結晶とは、非晶質及び結晶子サイズが100nm以下の微結晶を意味する。非晶質であるか否かの判定及び微結晶薄膜中の結晶子サイズの測定は、X線回折スペクトル中のピークの有無、及びピークの半値幅をScherrerの式に適用することによって行うことができる。上記の非結晶の定義から明らかなように、本発明における非結晶薄膜には、単結晶薄膜及び多結晶薄膜は含まれない。

【0016】

シリコンを主成分とする非結晶薄膜とは、シリコンを50原子%以上含む非結晶合金薄膜である。具体的には、Si-Co合金薄膜、Si-Fe合金薄膜、Si-Zn合金薄膜、Si-Zr合金薄膜などが挙げられる。

【0017】

本発明において、薄膜が堆積される集電体表面の算術平均粗さRaは、0.1μm以上であることが好ましい。算術平均粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められている。算術平均粗さRaは、例えば触針式表面粗さ計により測定することができる。このような大きな凹凸を有する集電体の上に薄膜を堆積させることにより、薄膜の表面に、集電体表面の凹凸に対応した凹凸を形成することができる。表面に大きな凹凸を有する非結晶薄膜を活物質として充放電を行うと、薄膜の膨張・収縮に伴う応力が薄膜の凹凸の谷部に集中して膜厚方向に切れ目が形成され、上述のように薄膜が柱状に分離される。この結果、充放電によって発生する応力が分散され、非結晶薄膜の可逆的な構造変

化が容易になる。

【0018】

しかしながら、一方で薄膜が柱状に分離されることにより、薄膜と非水電解質との接触面積が飛躍的に増大する。上述のように、従来の電極においては、非水電解質と接触する薄膜の表面から活物質が変質し、薄膜が多孔質化することがわかっている。本発明に従えば、このような多孔質化を抑制することができ、充放電サイクル特性を向上させることができるとともに、薄膜の厚みの増加を抑制して、電池における体積エネルギー密度を向上させることができる。

【0019】

集電体表面の算術平均粗さ R_a の上限値は、特に限定されるものではないが、集電体の厚みが $10 \sim 100 \mu m$ の範囲であることが好ましいので、集電体表面の算術平均粗さ R_a の上限値は実質的に $10 \mu m$ 以下であることが好ましい。

【0020】

本発明においては、集電体として耐熱性銅合金箔を用いることが好ましい。ここで、耐熱性銅合金とは、 $200^\circ C$ 1時間の焼鈍後の引張強度が $300 MPa$ 以上である銅合金を意味している。このような耐熱性銅合金としては、例えば、表1に挙げたものを使用することができる。

【0021】

【表 1】

(％は重量％)

名 称	組 成
錫入り銅	銅に錫を 0.05～0.2％， 燐を 0.04％以下添加
銀入り銅	銅に銀を 0.08～0.25％添加
ジルコニウム銅 (実施例で使用)	銅にジルコニウムを 0.02～0.2％添加
クロム銅	銅にクロムを 0.4～1.2％添加
チタン銅	銅にチタンを 1.0～4.0％添加
ベリリウム銅	銅にベリリウムを 0.4～2.2％と少量のコバルト， ニッケル及び鉄を添加
鉄入り銅	銅に鉄を 0.1～2.6％， 燐を 0.01～0.3％添加
高力黄銅	銅 55.0～60.5％の黄銅にアルミニウム 2.0％以下， マンガン 3.0％以下， 鉄 1.5％以下を添加
錫入り黄銅	銅 80.0～95.0％， 錫 1.5～3.5％， 残り亜鉛からなる
燐青銅	銅を主成分として， 錫 3.5～9.0％， 燐 0.03～0.35％を含む
アルミニウム青銅	銅 77.0～92.5％， アルミニウム 6.0～12.0％， 鉄 1.5～6.0％， ニッケル 7.0％以下， マンガン 2.0％以下を含む
白銅	銅を主成分として， ニッケル 9.0～33.0％， 鉄 0.40～2.3％， マンガン 0.20～2.5％， 亜鉛 1.0％以下を含む
コルソン合金	銅にニッケル 3％， シリコン 0.65％， マグネシウム 0.15％を含む
Cr・Zr 銅合金	銅にクロム 0.2％， ジルコニウム 0.1％， 亜鉛 0.2％を含む

【0022】

本発明における負極の作製においては、集電体上に薄膜を形成する際の温度変化によって、集電体の機械的強度が低下し、電池を作製する際の加工が困難になる場合がある。集電体として、耐熱性銅合金箔を用いることにより、温度変化による機械的強度の低下を防止することができ、十分な導電性を確保することができる。

【0023】

上述のように、本発明において用いる集電体は、その表面に大きな凹凸を有することが好ましい。このため、耐熱性銅合金箔の算術平均粗さ R_a が十分に大きくない場合には、その箔表面に電解銅または電解銅合金を設けることにより、その表面に大きな凹凸を設けてもよい。電解銅層及び電解銅合金層は、電解法により形成することができる。

【0024】

本発明の製造方法は、上記本発明のリチウム二次電池を製造することができる方法である。具体的には、負極と、正極と、非水電解質とを含むリチウム二次電池を製造する方法であり、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させて負極を作製する工程と、非水電解質に二酸化炭素を溶解させる工程と、負極、正極、及び非水電解質を用いてリチウム二次電池を組み立てる工程とを備えることを特徴としている。

【0025】

非水電解質に二酸化炭素を溶解させる方法としては、非水電解質に二酸化炭素を接触させることにより二酸化炭素を溶解させる方法が挙げられる。このような方法としては、非水電解質に気体状の二酸化炭素を吹き込む方法が挙げられる。この方法により、効率的に容易に二酸化炭素を溶解した非水電解質を得ることができる。その他の方法としては、二酸化炭素中で非水電解質を攪拌する方法、高圧の二酸化炭素を非水電解質に接触させるなどの方法が挙げられる。また、二酸化炭素を発生する物質を非水電解質に添加することにより、非水電解質に二酸化炭素を溶解させてもよい。二酸化炭素を発生する物質としては、例えば、重炭酸塩及び炭酸塩などが挙げられる。また、ドライアイスなどを用いてもよい。

【0026】

また、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を用いて、リチウム二次電池を製造する際、非水電解質中における二酸化炭素の溶解量が安定して制御されていることが好ましい。このため、二酸化炭素を含む雰囲気下でリチウム二次電池を組み立てることが好ましい。例えば、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を電池内に注入する工程、及びその後の工程を二酸化炭素を含む雰囲気下で行うことが好ましい。また、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を電池内に注入した後に、高圧の二酸化炭素雰囲気下にさらすことによって、二酸化炭素の溶解量を安定させることが好ましい。二酸化炭素の飽和溶解量は、非水電解質の温度によって変化するため、製造工程においては、できるだけリチウム二次電池の温度が変化しないように制御されていることが好ましい。

【0027】

本発明の製造方法において、負極は、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させて作製される。非結晶薄膜を堆積して形成する方法としては、気相から原料を供給して非結晶薄膜を堆積させる方法が好ましく用いられる。この方法によれば、集電体表面の凹凸に対してほぼ均一に非結晶薄膜が堆積されるため、非結晶薄膜の表面に、集電体表面の凹凸形状に対応した凹凸を形成することができる。気相から原料を供給して非結晶薄膜を堆積させる方法としては、例えば、スパッタリング法、化学気相堆積法、及び蒸着法などが挙げられる。

【0028】

本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。特に、 LiXF_y (式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがBi、Al、Ga、またはInのときyは4である) と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である) またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1～4の整数である) との混合溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 LiPF_6 が特に好ましく用いられる。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N な

どの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのリチウム化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0029】

本発明のリチウム二次電池の正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入、脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0031】

(実験1)

〔負極の作製〕

ジルコニウム銅合金（ジルコニウム含有量0.015～0.03重量%）からなる耐熱性銅合金圧延箔の表面に、電解法により銅を析出させることにより表面を粗面化した耐熱性銅合金箔（算術平均粗さ R_a 0.25 μm 、厚み31 μm ）を集電体として用いた。この集電体の上に、図5に示すスパッタリング装置を用いて非結晶シリコン薄膜を堆積させた。

【0032】

図5に示すように、チャンバー1内に回転可能な円筒状の基板ホルダー2が設けられており、この基板ホルダー2の表面に集電体を取り付けた。また、チャンバー1内にはSiスパッタ源3が設けられており、Siスパッタ源3にDCパルス電源4が接続されている。また、チャンバー1内には、Arガスを導入するためのガス導入口6が設けられており、チャンバー1内を排気するための排気口7

が設けられている。

【0033】

排気口7から真空排気することにより、チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで排気した後、Arガスをガス導入口6からチャンバー1内に導入してガス圧力を安定させ、ガス圧力が安定した状態で、Siスパッタ源3にDCパルス電源4から直流パルスを印加し、プラズマ5を発生させて、基板ホルダー2の表面に取り付けた集電体上に、非結晶シリコン薄膜を堆積させた。具体的な薄膜堆積条件は、表2に示す通りである。

【0034】

【表2】

直流パルス周波数	100kHz
直流パルス幅	1856ns
直流パルス電力	2000W
アルゴン流量	60sccm
ガス圧力	$2 \sim 2.5 \times 10^{-1}$ Pa
堆積時間	146 分
膜厚	5 μ m

【0035】

薄膜を厚み5 μ mとなるまで堆積させた後、集電体を基板ホルダー2から取り外し、薄膜と集電体を共に2.5 cm×2.5 cmの大きさに切り取り、これに負極タブを取り付けて、負極を作製した。

【0036】

〔正極の作製〕

LiCoO₂粉末90重量部、及び導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔（厚み18 μ m）の2 cm×2 cmの領域の上に塗布した後乾燥し、正極活物質層を形成した。正極活物質層を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に正極タブを取り付け、正極を作製した。

【0037】

〔非水電解質の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解した液を調製し、これを非水電解質b1とした。

この非水電解質b1にビニレンカーボネートを20重量%添加し、非水電解質b2とした。

【0038】

非水電解質b1に25℃の温度で30分間二酸化炭素を吹き込み、二酸化炭素を飽和量となるまで溶解させ、これを非水電解質a1とした。二酸化炭素を溶解させる前の重量と、二酸化炭素を溶解させた後の重量を測定し、二酸化炭素の溶解量を求めたところ、0.37重量%であった。

【0039】

非水電解質a1、b1及びb2は、以下の通りである。

非水電解質a1： CO_2 を溶解させた非水電解質

非水電解質b1： CO_2 を溶解させていない非水電解質

非水電解質b2：ビニレンカーボネート（VC）を20重量%添加した非水電解質

【0040】

〔電池の作製〕

上記の負極、正極、及び非水電解質を用いて、リチウム二次電池を作製した。図6は、作製したリチウム二次電池を示す斜視図である。図7は、作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。図7に示すように、アルミラミネートフィルムからなる外装体10内に、正極及び負極が挿入されている。負極集電体11の上には負極活物質としてのシリコン薄膜12が設けられており、正極集電体13の上には正極活物質層14が設けられている。シリコン薄膜12と正極活物質層14は、セパレータ15を介して対向するように配置されている。外装体10内には、非水電解質16が注入されている。外装体10の端部は溶着により封口されており、封口部10aが形成されている。負極集電体11に取り付けられ

た負極タブ 17 は、この封口部 10a を通り外部に取り出されている。なお、図 7 には示されていないが、正極集電体 13 に取り付けられた正極タブ 18 も、同様に封口部 10a を通り外部に取り出されている。

【0041】

非水電解質 a1 を用いて作製した電池を、電池 A1 とした。非水電解質 b1 を用いて作製した電池を、電池 B1 とした。非水電解質 b2 を用いて作製した電池を、電池 B2 とした。なお、リチウム二次電池 A1 は、高純度の二酸化炭素ガスの雰囲気中で作製した。

【0042】

〔充放電サイクル試験〕

上記のようにして作製したリチウム二次電池 A1、B1 及び B2 について、充放電サイクル試験を行った。充放電の条件は、25℃において、充電電流 13mA で充電終止電圧 4.2V となるまで充電した後、放電電流 13mA で放電終止電圧 2.75V となるまで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。各電池について、最大放電容量、100 サイクル目及び 200 サイクル目における放電容量及び容量維持率を表 3 に示す。なお、最大放電容量は、全てのサイクルの中で最大であった放電容量であり、容量維持率は、この最大放電容量を 100% としたものである。

【0043】

【表 3】

電池	最大放電容量 (mAh)	100 サイクル目		200 サイクル目	
		放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	11.17	9.89	88.5	8.66	77.5
B1	12.17	2.14	17.6	0.58	4.8
B2	11.42	8.41	73.6	5.33	46.7

【0044】

表 3 に示すように、本発明に従い、非水電解質中に二酸化炭素を溶解させた電池 A1 は、非水電解質に二酸化炭素を溶解させていない電池 B1 に比べ、飛躍的

に容量維持率が向上していることがわかる。また、本発明に従う電池A1は、非水電解質にビニレンカーボネートを添加した電池B2に比べても、容量維持率が大幅に向上していることがわかる。

【0045】

200サイクルの充放電後の各電池を分解し、負極を取り出して、各負極の断面をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察し、非結晶シリコン薄膜の厚みを測定した。非結晶シリコン薄膜の厚みを表4に示す。また、200サイクルまでの放電容量を積算した積算放電容量を表4に示す。積算放電容量は、非結晶シリコン薄膜へのリチウムの吸蔵放出反応量にほぼ比例するため、非結晶シリコン薄膜の厚みを増加させる多孔質化反応の進行に深く関係していると考えられる。

【0046】

【表4】

電池	積算放電容量 (mAh)	非結晶シリコン薄膜層厚み (μm)
A1	1949	25
B1	851	22
B2	1657	42

【0047】

表4に示す結果から明らかなように、本発明に従う電池A1の非結晶シリコン薄膜は、電池B1に比べ積算放電容量が飛躍的に大きくなっているにもかかわらず、その厚みがほとんど増加していないことがわかる。ビニレンカーボネートを添加した電池B2においては、積算放電容量が電池B1に比べ高くなっているが、非晶質シリコン薄膜の厚みが大幅に増加している。炭素系負極を用いたリチウム二次電池においては、非水電解質にビニレンカーボネートを添加することにより、負極の表面に被膜が形成されてサイクル特性が向上するという報告もなされているが、この比較例で明らかなように、ビニレンカーボネートの添加は、シリコン薄膜の厚みの増加を実質的に抑制することができない。これに対し、本発明に従い二酸化炭素を溶解した非水電解質を用いたリチウム二次電池においては、非結晶薄膜の厚みの増加を抑制できることがわかる。

【0048】

〔FIB-SIM観察〕

電池A1を上記と同様に200サイクル充放電したもの、及び電池B2を上記と同様に100サイクル充放電したものを分解して負極を取り出し、それぞれの負極の断面を、FIB-SIMで観察した。FIB-SIM観察とは、収束イオンビーム(FIB)で断面が露出するように加工し、この断面を走査イオン顕微鏡(SIM)で観察することを意味している。

なお、SIMでは、45度の角度から観察している。

【0049】

図1及び図2にSIM像を示す。

図1は、電池A1の負極を示しており、図2は、電池B2の負極を示している。図2から明らかなように、ビニレンカーボネートを添加し、薄膜の厚みが増加した負極においては、薄膜の柱状部分の表面が白く変質しており、この部分が多孔質化していることがわかる。薄膜上方の薄膜内部の部分では変質していない黒い部分が若干認められるが、集電体に近い部分ではほとんどの部分が白くなっており、多孔質化の度合いが集電体に近い部分で著しいことがわかる。

【0050】

これに対し、図1に示すように、本発明に従い二酸化炭素を溶解した非水電解質を用いた電池の負極においては、多孔質化された白い部分が少ないことがわかる。特に、集電体に近い部分において、多孔質化がほとんど生じていないことがわかる。

【0051】

以上のことから、本発明に従い非水電解質に二酸化炭素を溶解させることにより、薄膜における多孔質化を抑制することができ、これによって非結晶シリコン薄膜の厚みの増加が抑制されたものと考えられる。

【0052】

〔TOF-SIMS観察〕

初期充電後の電池A1、電池B1及び電池B2について、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析）により、負極の表面分析を行った。図3は正イ

オンのTOF-SIMSスペクトルであり、図4は負イオンのTOF-SIMSスペクトルである。図3及び図4において、「LiPF₆+CO₂」は、本発明の電池Aのスペクトルを示しており、「LiPF₆」は電池B1のスペクトルを示しており、「LiPF₆+VC20wt%」は電池B2のスペクトルを示している。

【0053】

図3及び図4から明らかなように、本発明に従う電池A1における負極の表面は、電池B1及び電池B2のものに比べ、Si⁻イオン及びSiを含むイオンが大幅に減少し、Li₂F⁺イオンが増加していることがわかる。このことから、本発明に従い、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を用いることにより、薄膜の表面におけるSiの濃度が大幅に減少していることがわかる。これは、活物質である薄膜の表面にSiを含まない被膜が形成されたことによるものと思われる。この被膜は、リチウムイオン伝導性に優れた安定な被膜であり、このような被膜が薄膜表面に形成されることにより、リチウムイオンが薄膜に吸蔵・放出される充放電の過程において、薄膜の変質化を抑制し、薄膜が多孔質化するのを抑制することができるものと思われる。

【0054】

また、電池B1及び電池B2の負極においては、活物質であるSiを含む被膜が形成されているものと思われる。また、このような被膜の生成が、活物質表面における多孔質化の原因になっているものと推測される。本発明によれば、このような被膜が形成されないため、活物質の多孔質化が抑制されているものと思われる。

【0055】

(参考実験)

〔炭素負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質として人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に

塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

【0056】

〔正極の作製〕

LiCoO₂粉末90重量部、及び導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔に塗布した後乾燥し、正極活物質層を形成した。正極活物質を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に集電タブを取り付け、正極を作製した。

【0057】

〔非水電解質の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶液に、LiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解した液を調製した。

【0058】

この液にビニレンカーボネートを2重量%添加し、非水電解質c2とした。

非水電解質c2に25℃の温度で30分間二酸化炭素を吹き込み、二酸化炭素の飽和量となるまで溶解させ、これを非水電解質c1とした。二酸化炭素の溶解量は、0.37重量%であった。

【0059】

非水電解質c1及びc2は、以下の通りである。

非水電解質c1:CO₂を溶解させた非水電解質

非水電解質c2:CO₂を溶解させていない非水電解質

【0060】

〔電池の作製〕

上記負極、正極、及び非水電解質を用いて、リチウム二次電池を作製した。

上記の正極、及び負極の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレータを挟んで巻回した電極群、及び上記非水電解質を、アルミニウムラミネートからなる外装体内に挿入し、正極集電タブ及び負極集電タブが外に出るように外装体の周囲を

ヒートシールして、電池を完成させた。

【0061】

作製した電池の仕様は、表5に示す通りである。

【0062】

【表5】

厚み (mm)	3.6
幅 (mm)	35
高さ (mm)	62
設計容量 (mAh)	600
巻き数	9
負極活物質層厚み (μm)	53.5

【0063】

非水電解質 c 1 を用いて作製した電池を電池 C 1 とし、非水電解質 c 2 を用いて作製した電池を電池 C 2 とした。なお、電池 C 1 は、高純度の二酸化炭素ガスの雰囲気中で作製した。

【0064】

〔充放電サイクル試験〕

上記のようにして作製したリチウム二次電池 C 1 及び C 2 について、充放電サイクル試験を行った。充放電の条件は、25℃において、電流値 600 mA で 4.2 V まで定電流充電した後、30 mA まで 4.2 V で定電圧充電を行い、電流値 600 mA で 2.75 V まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。500 サイクル目の放電容量を 1 サイクル目の放電容量で割った容量維持率を、表 6 に示す。また、表 6 には、500 サイクル後の電池の厚みの増加量及びこの量から求めた電極一層当りの活物質の厚みの増加量を示す。

【0065】

【表 6】

電池	500 サイクル後 容量維持率 (%)	500 サイクル後 電池厚み増加 (μm)	電極一層当りの 活物質厚み増加 (μm)
C1	88.9	148	8
C2	88.2	150	8

【0066】

表 6 に示す結果から明らかなように、炭素材料を負極活物質とする場合には、非水電解質に二酸化炭素を溶解させることによるサイクル劣化の抑制及び電池厚み増加の抑制の効果は、ほとんど得られないことがわかる。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電による活物質層の多孔質化を抑制することができ、充放電後の活物質層の厚みの増加を少なくすることができるリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に従うリチウム二次電池 A1 の負極の断面の FIB-SIM 像を示す図

。

【図 2】

比較電池 B2 の負極の断面の FIB-SIM 像を示す図。

【図 3】

負極の TOF-SIMS による表面分析結果（正イオン）を示す図。

【図 4】

負極の TOF-SIMS による表面分析結果（負イオン）を示す図。

【図 5】

本発明に従う実施例において用いたスパッタリング装置を示す模式図。

【図 6】

本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す斜視図。

【図 7】

本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図。

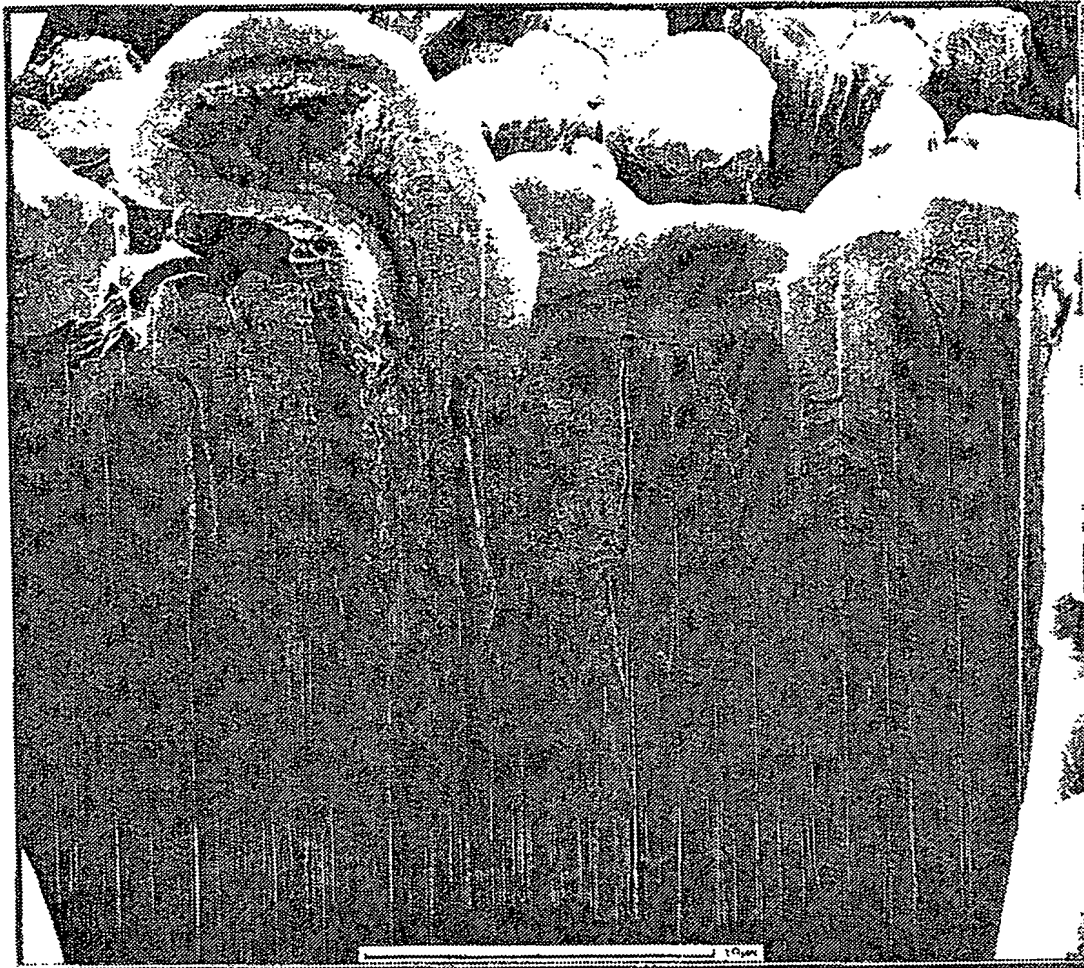
【符号の説明】

- 1…チャンバー
- 2…基板ホルダー
- 3…Siスパッタ源
- 4…DCパルス電源
- 5…プラズマ
- 6…ガス導入口
- 7…ガス排気口
- 10…外装体
- 10a…封口部
- 11…負極集電体
- 12…シリコン薄膜
- 13…正極集電体
- 14…正極活物質層
- 15…セパレータ
- 16…非水電解質
- 17…負極タブ
- 18…正極タブ

【書類名】

図面

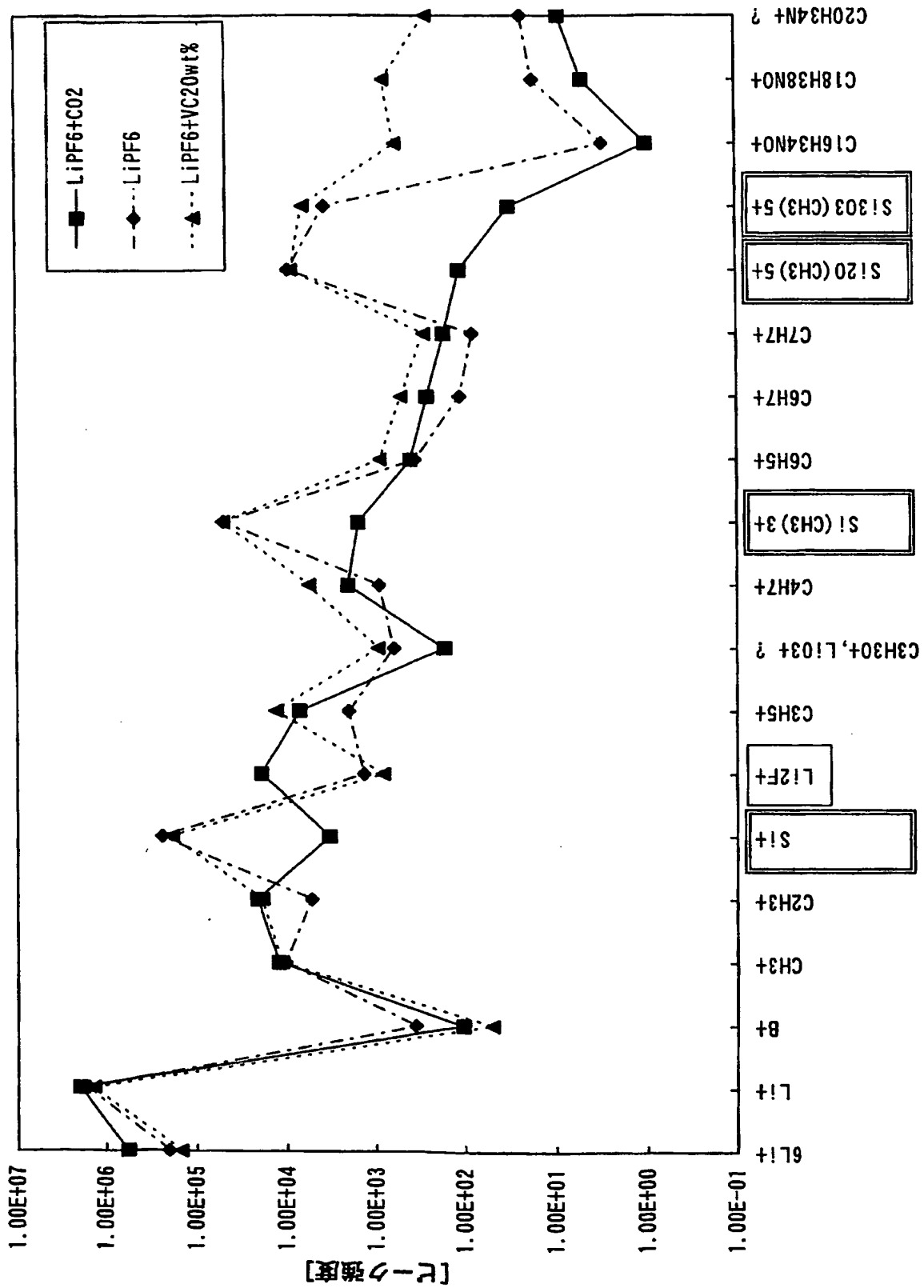
【図 1】



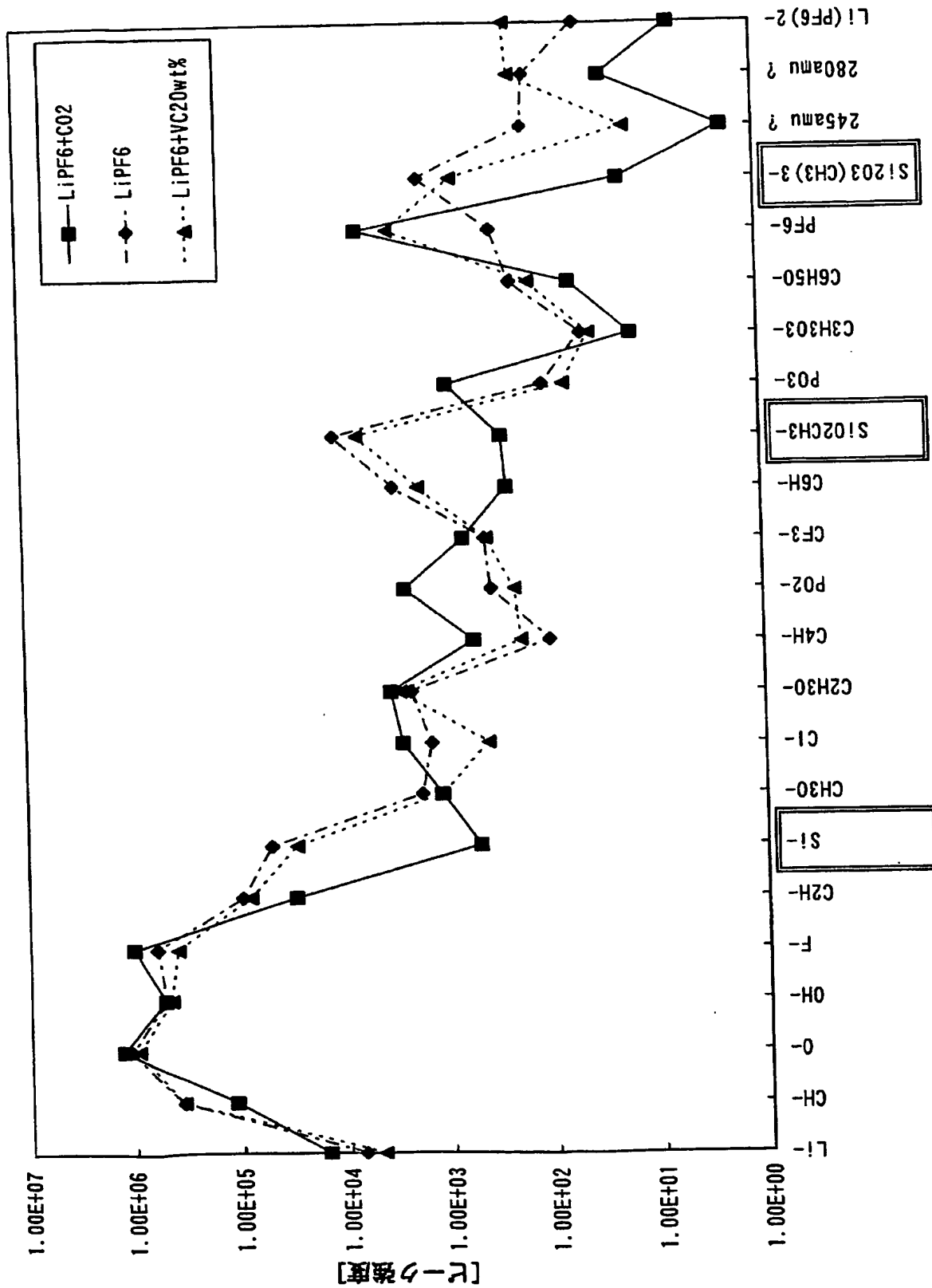
【図 2】



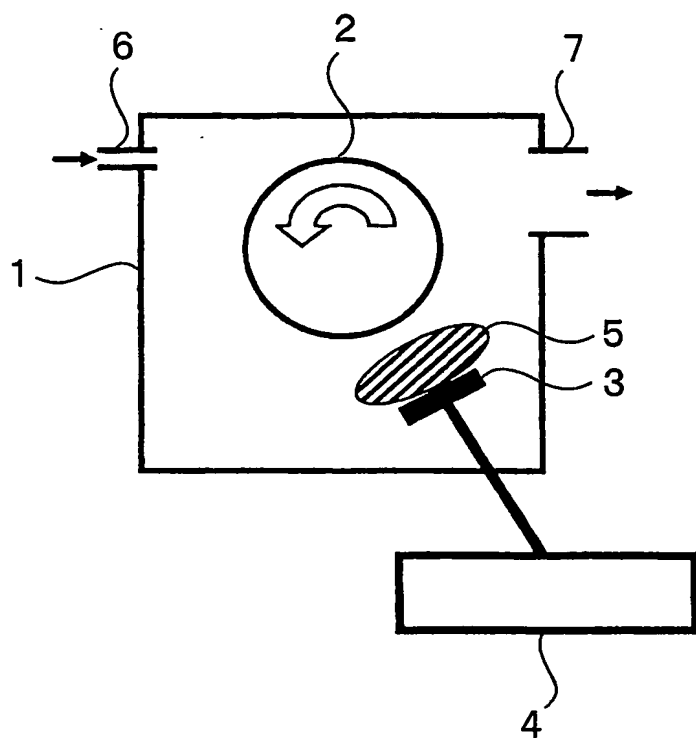
【図 3】



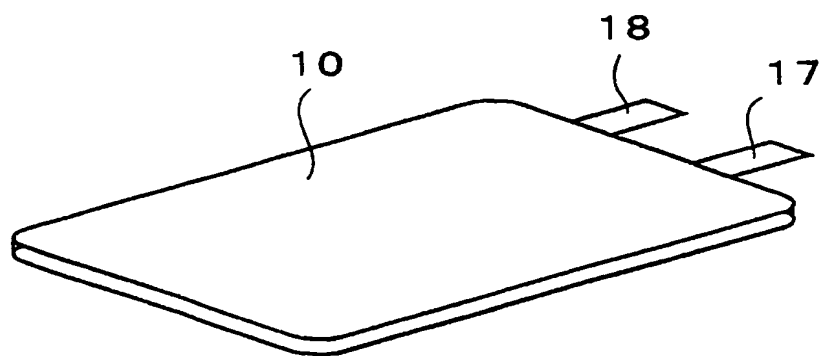
【図 4】



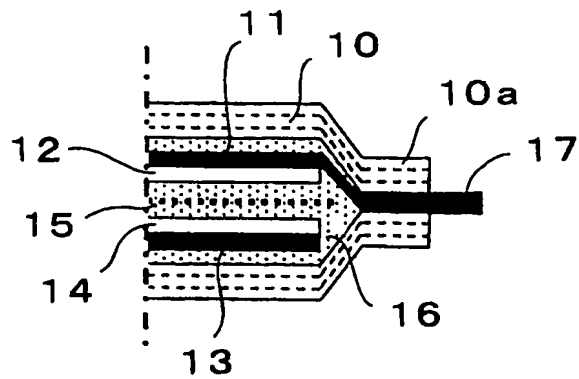
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極を用いたリチウム二次電池において、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電による活物質層の多孔質化を抑制することができ、充放電後の活物質層の厚みの増加を少なくすることができるリチウム二次電池を得る。

【解決手段】 シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積した負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、非水電解質に二酸化炭素を溶解させたことを特徴としている。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 6 3 6 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社